Über einige neue substituierte Phtalimide und deren Überführung in die entsprechenden primären Amine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 12. März 1890

von

ALBERT NEUMANN

aus Pyritz in Pommern.

Opponenten:

Dr. iur. Otto Opet, Kammergerichts-Referendar,
Dr. med. Alfred Neumann, Arzt,
Cand. phil. Bernhard Prager.

BERLIN 1890.

Druck von Martin Oldenbourg, Adler-Strafse 5.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0202

Seiner teueren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Kenntnis der Derivate des Phtalimids, welche in der neuesten Zeit durch die Gabrielsche Methode zur Darstellung primärer Amine ein erhöhtes Interesse gewonnen haben. Nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Imide in vielen Fällen mittelst des käuflichen Phtalimidkaliums aus den entsprechenden Halogenverbindungen leicht und glatt zu erhalten und werden durch Salzsäure fast quantitativ in Phtalsäure und salzsaures Amin zerlegt. Diese Bereitungsweise und ihre leichte Spaltbarkeit in primäre Amine hat den substituierten Phtalimiden einen praktischen Wert verliehen, und so ist es erklärlich, dafs man erst in den letzten Jahren sich eingehender mit dem Studium dieser Körperklasse beschäftigt hat, obwohl der Träger der ganzen Gruppe, das Phtalimid selbst, und eines seiner Substitutionsprodukte, das Phenylphtalimid, schon seit fast einem halben Jahrhundert bekannt sind.

Im Jahre 1842 erhielt Laurent[1]) das Phtalimid

[1]) Lieb. Ann. 41. 110.

durch Destillation von saurem phtalsauren Ammoniak gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}COO\,NH_4\\COO\,H\end{matrix} = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + 2\,H_2O\,.$$

Kuhara[1]) zeigte, dafs durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid derselbe Körper entsteht:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O + NH_3 = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + H_2O\,.$$

Praktischer stellt man es jetzt dar, indem man Phtalsäureanhydrid mit concentriertem wässrigen Ammoniak unter fortwährendem Umrühren in einer Schale erhitzt, das Wasser verdampft und den Rückstand unter einem darüber gestülpten Trichter zusammenschmilzt. Man erhält alsdann das Phtalimid durch Sublimation in glänzenden, weifsen Krystallen vom Schmelzpunkt 226°—227°. Von seinen Salzen, welche Landsberg[2]) eingehender studiert hat, interessiert hier besonders das schon oben erwähnte Phtalimidkalium. Nach Angaben von Cohn[3]) tritt es in Form von grofsen weifsen Blättchen auf, wenn man in absolutem Alkohol gelöstes Phtalimid mit einer frischbereiteten Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol versetzt.

Die ersten Darstellungsmethoden der Substitutions-

---

[1]) Am. chem. Journ. 3, 28.
[2]) Lieb. Ann. 215, 181.
[3]) Lieb. Ann. 205, 301.

produkte des Phtalimids beruhten naturgemäſs darauf, daſs man statt des Ammoniaks, welches man bei der Herstellung des Phtalimids anwendet, die Derivate desselben, die Amine benutzte, um so statt der Imidgruppe N H einen Complex N R einzuführen. Nach dieser Methode sind hauptsächlich aromatische Phtalimide dargestellt worden. So entsteht Phenylphtalimid, wenn man eine Lösung[1]) von saurem, phtalsauren Anilin an der Luft stehen läſst, oder eine Mischung von Anilin mit Phtalsäure erhitzt[2]). In analoger Weise — nur mit dem Unterschiede, daſs man gewöhnlich statt der Phtalsäure ihr Anhydrid anwandte — sind die meisten übrigen aromatischen Radikale eingeführt worden, während in der Fettreihe auf diesem Wege nur das Äthylphtalimid dargestellt worden ist[3]). Auch Halogen- und Nitroprodukte der Phtalimide sind so erhalten worden, wie z. B. die Halogen- resp. Nitrophenylphtalimide aus Phtalsäureanhydrid und Halogen- resp. Nitroanilin[4]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NO_2\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}NC_6H_4(NO_2) + H_2O\,.$$

Statt der Amine selbst benutzten Wallach und Kamenski[5]) die phtalsauren Salze derselben und stellten

---

1) Michael, Palmer: Am. chem. Journ. 9, 202.
2) Laurent, Gerhard J. 1847/48, 605.
3) Michael, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1645.
4) Gabriel, Ber. d. deutsch. chem Ges. 11. 2260.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 171.

das Äthyl- und Allylphtalimid analog dem Campheräthylimid dar, welches sie aus camphersaurem Äthylamin und Phosphoroxychlorid gewonnen hatten:

$$C_2H_5NH_2 \cdot C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} - 2\,H_2O =$$

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N \cdot C_2H_5\,.$$

Auch aus Amidosäuren können die entsprechenden Phtalylderivate leicht gewonnen werden; so erhielten Drechsel und Reese[1]) aus Glycocoll und Phtalsäureanhydrid eine Verbindung, welche als Phtalylamidoessigsäure zu bezeichnen ist, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH =$$

$$\begin{matrix}CH_2 \cdot N\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_4 + H_2O\,. \\ | \\ COOH\,.\end{matrix}$$

Das Kupfersalz dieser Säure giebt bei der trockenen Destillation hauptsächlich Phtalimid. In analoger Weise wurde das phtalylamidocapronsaure Kupfer behandelt und man erhielt Butylphtalimid. Auf Grund dieser beiden feststehenden Thatsachen kann man wohl annehmen, dafs auch die Kupfersalze der übrigen Phtalylamidofettsäuren substituierte Phtalimide ergeben und zwar solche, welche im eingeführten Radikal zwei Kohlenstoffatome weniger enthalten, als die angewendeten Salze.

Während bei den bisher genannten Darstellungs-

---

[1]) Lieb. Ann. 242, 1.

weisen substituierter Phtalimide Phtalsäure oder ihr Anhydrid benutzt wurden, dient bei den nunmehr zu beschreibenden Verfahren das Phtalimid selbst als Ausgangsmaterial. Piutti[1]) liefs auf das letztere Anilin einwirken und erhielt Phenylphtalimid, Aschan[2]) stellte mittelst Essigsäureanhydrid das acetylierte Substitutionsprodukt dar. Einen weiteren Schritt that Landsberg[3]), indem er statt des Phtalimides eine Metallverbindung desselben in Anwendung brachte, und zwar liefs er Phtalimidsilber mit Halogenalkyl in Alkohol- oder Benzollösung reagieren. Wenn auch die Resultate hierbei nicht sehr befriedigend waren, so gab doch diese Methode den Anlafs zu folgendem, erfolgreicheren Versuche. Statt des Silbersalzes benutzten Graebe und Pictet das Phtalimidkalium, und gewannen daraus das Methyl- resp. Äthylphtalimid, indem sie es ohne Zumischung eines Lösungsmittels mit Methyl- resp. Äthyljodid innig vermengt und völlig getrocknet einer Temperatur von 150° aussetzten[4]).

Mit Hülfe dieser Kaliumverbindung sind nun von Gabriel zahlreiche teils bekannte, teils neue Amine dargestellt, die Reaktionsbedingungen genau studiert und in folgendem bestimmt worden[5]): »Eine innige, äquimolekulare Mischung von Phtalimidkalium mit der

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1323.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1400.
[3]) Lieb. Ann. 215, 195.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1174.
[5]) Sitz.-Ber. d. Kgl. preuss. Acad. d. Wiss. 26, 632.

betreffenden Halogenverbindung setzt sich entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NK + RCl = KCl + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NR$$

um, wenn man das Gemisch im offenen Gefäfs auf dem Wasserbade oder in anderen Fällen im Ölbade erhitzt; nur bei leicht flüchtigen, unter 100° Grad siedenden Halogenverbindungen mufs die Digestion in verschlossenen Gefäfsen vorgenommen werden. Die Vollendung der Reaktion giebt sich meist dadurch zu erkennen, dafs die anfangs breiige Masse während des Erhitzens allmählich erstarrt. Das Produkt wird alsdann mit kochendem Wasser vom entstandenen Kalisalz befreit, wobei die meist sehr schwer lösliche und daher leicht zu reinigende Phtalylverbindung des Amins zurückbleibt. Um aus ihr die Base zu gewinnen, wird sie mit 3 bis 4 Teilen rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 200° erhitzt, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NR + 2\,H_2O + HCl$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2\,R\cdot HCl;$$

der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser vermischt, die wenig lösliche, abgeschiedene Phtalsäure abfiltriert, und das Filtrat eingedampft, wobei das Chlorhydrat der Base hinterbleibt«.

Dieses Verfahren ist jedoch nicht nur zur Gewinnung primärer Monamine aus Monohalogenverbindungen geeignet, sondern es hat sich auch, indem man statt der

Alkylhalogenide wie $C_2H_4Br_2$, $C_3H_6Br_2$ (Trimethylenbromid) in Anwendung brachte, dazu benutzen lassen, primäre Diamine, sowie Halogen- und hydroxylhaltige Amine darzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel habe ich in folgendem die Einwirkung des Phtalimidkaliums auf das Bromid des Desoxybenzoïns, auf das Isoamyl-, Isobutyl- und Allylbromid, sowie auf das Methylenjodid untersucht und die Spaltung der entstandenen Phtalimidverbindungen vorgenommen. Auf diesem Wege wurden die schon anderweit erhaltenen Körper Isobutyl-, Isoamyl- und Allylamin, sowie das noch nicht dargestellte Desylamin gewonnen.

Die Spaltung der Phtalylverbindungen wurde hierbei nicht durch Erhitzen im Einschlufsrohr mit Salzsäure auf 200°, sondern in folgender Weise vorgenommen[1]). Durch Kochen mit Alkalien werden die Phtalimide in die Alkalisalze der entsprechenden Phtalaminsäuren verwandelt gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NR + KOH = C_6H_4\begin{matrix}CONHR\\COOK\end{matrix}.$$

Diese Säuren, welche man auf Zusatz von Salzsäure aus den sehr verdünnten Lösungen[2]) ihrer Salze er-

---

[1]) vgl. Gabriel u. Kroseberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 426.

[2]) Es ist zweckmäfsig sehr verdünnte Lösungen anzuwenden, weil auf diese Weise die Säure krystallinisch ausfällt; aus konzentrierten Lösungen erhält man oft harzige, zusammenklebende Massen.

hält, zerfallen schon beim Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und entsprechendes Aminchlorhydrat:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix} + HCl + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2R \cdot HCl.$$

Nach dieser Methode kommt die Anwendung von Einschlufsröhren in Fortfall und können daher gröfsere Mengen Substanz in einer Operation verarbeitet werden.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Desylbromid.

a. Darstellung des Desylbromids.

Als Ausgangsmaterial wurde der gewöhnliche, käufliche Benzaldehyd verwendet. 100 gr. davon wurden mit 10 gr. Cyankalium zusammen in etwa ½ Liter 50 proc. Alkohol gelöst und ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Sodann wird die noch heifse Flüssigkeit in ein geräumiges Becherglas gegossen, worin dieselbe beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Dieser besteht aus schönen, glänzenden gelben Prismen, welche abfiltriert, abgesaugt und mit kaltem, verdünnten Alkohol ausgewaschen werden. Erst längere Zeit an der Luft, dann noch bei 100° getrocknet, zeigt das so entstandene Benzoïn den Schmelzpunkt 130° [statt 134°] und ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Die Ausbeute hängt begreiflicherweise von der Reinheit des verwendeten Benzaldehyds ab; dieselbe betrug im vorliegen-Falle 75 %.

Aus dem Benzoïn erhält man das Desoxybenzoïn durch Reduktion nach folgender Formel:

$$C_6H_5 - CO - CH(OH) - C_6H_5 + 2H = H_2O + C_6H_5 - CO - CH_2 - C_6H_5 .$$

Diese Operation wurde nach der von Victor Meyer und L. Ölkers[1]) verbesserten Zininschen Methode in der Weise vorgenommen, dafs das in Alkohol gelöste Benzoïn stundenlang mit Zink und alkoholischer Salzsäure der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt wurde, worauf das Desoxybenzoïn durch Zusatz von heifsem Wasser ausfiel. Das so erhaltene unreine Produkt wurde der Destillation unterworfen, der zwischen 315° — 325° übergehende Teil aufgefangen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute hängt wesentlich ab von der Menge des bei dieser Reaktion stets als Nebenprodukt auftretenden Hydrobenbenzoïns $C_6H_5 - CH(OH) - CH(OH) - C_6H_5$; aus 75 gr. Benzoïn wurden daher nur 35 gr. Desoxybenzoïn vom Schmelzpunkt 56° — 58° gewonnen. (d. i. 50% der Theorie nach.)

Durch Einwirkung von Brom wird das Desoxybenzoïn gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - C_6H_5 + 2Br = HBr + C_6H_5 - CO - CHBr - C_6H_5$$

in Desylbromid verwandelt, und zwar verfährt man auf folgende Weise. 35 gr. Desoxybenzoïn werden in

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1296.

Äther oder Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Lösung 29½ gr. Brom getröpfelt. Man führt diese Operation zweckmäfsig im Kohlensäurestrom aus. Tritt nach dem ersten Tropfen Brom nicht sofort Entfärbung der Lösung ein, so erwärmt man einen Augenblick im Wasserbade, wodurch dann die Reaktion eingeleitet wird. Unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoffgas dauert die Entfärbung bis zum letzten Tropfen an, welcher eine bleibende Rötung der Flüssigkeit hervorruft. Dann wird der Äther resp. Schwefelkohlenstoff verdunstet, worauf die zurückbleibende Masse krystallinisch erstarrt. Wird diese aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so fällt die Substanz häufig als Öl aus, welches dann nur schwierig in den festen Zustand übergeht[1]). Auf diese Weise wurden aus 35 gr. Desoxybenzoïn 42 gr. Desylbromid (85 % Ausbeute) erhalten.

b. Darstellung des Desylphtalimids.

20 gr. Desylbromid und 14 gr. Phtalimidkalium, beides gut getrocknet, werden mit einander innig verrieben und in einer Schale in ein völlig trockenes Dampfbad gestellt. Es entsteht dann zuerst eine orangefarbene, dickflüssige Masse, welche nach etwa einer Stunde steinhart wird. Folgende Reaktion hat dabei stattgefunden:

---

[1]) Lieb. Ann. 155, 68.

$$C_6H_5 - CO - CHBr - C_6H_5 + KN \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 =$$

$$KBr + C_6H_5 - CO - CHN \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4$$

$$\Big| \\ C_6H_5$$

— Ist das angewendete Bromid nicht völlig rein, so wird das Produkt überhaupt nicht fest, sondern verharzt zum gröfsten Teil und nimmt eine tiefrote Farbe an. — Die Masse wird alsdann mit Wasser ausgekocht und heifs filtrirt, um das Bromkalium und das Phtalimid zu entfernen, welch' letzteres immer in kleinen Mengen als Nebenprodukt auftritt. Auf diese Weise werden aber die genannten Körper nur unvollständig abgeschieden, da sie teilweise in den grofseren Stücken des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes eingeschlossen bleiben. Man verreibt daher die Substanz in einem Mörser mit sehr verdünnter Natronlauge, filtriert und wäscht mehrere Male mit heifsem Wasser nach. Das zurückbleibende Pulver löst sich in kochendem Eisessig leicht auf, während es in Alkohol fast unlöslich ist. Man krystallisiert deshalb aus Eisessig um, und hebt eine etwaige Trübung, welche noch von etwas Bromkalium herrührt, durch Zusatz einiger Tropfen Wasser auf. Der auskrystallisierte Körper besteht aus kleinen, glänzenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 157° — 158° und ist der Analyse zufolge

Desylphtalimid

$$C_6H_5 - CO - CH\left(N \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4\right) - C_6H_5$$

I. 0,2047 gr. Substanz gaben 0,0884 gr. H_2O und 0,58 gr. CO_2.

II. 0,166 gr. Substanz gaben 0,066 gr. H_2O und 0,47 gr. CO_2.

III. 0,2285 gr. Substanz gaben unter 761 mm Druck und 16° Temperatur 9 ccm N.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}NO_3$		Gefunden I	II	III
C_{22} =	264;	77,41 %;	77,27 %	77,21 %	
H_{15} =	15;	4,40 »	4,79 »	4,42 »	
N =	14;	4,11 »			4,61 %
O_3 =	48;	14,08 »			
	341;	100			

c. Darstellung der Desylphtalaminsäure.

Gleiche Moleküle von Desylphtalimid und Natriumhydrat in wässriger Lösung werden auf dem Wasserbade erwärmt. Ist das Desylphtalimid gelöst, so wird Wasser hinzugegeben und die meist etwas unklare Flüssigkeit filtriert. Aus der sehr verdünnten Lösung wird dann unter fortwährendem Umrühren durch sehr verdünnte Salzsäure die

Desylphtalaminsäure

$$C_6H_5 - CO - CH \cdot \left(C_6H_4 \begin{matrix} CONH \\ COOH \end{matrix}\right) - C_6H_5$$

als krystallinischer, weifser Niederschlag abgeschieden. Aus concentrierten Lösungen dagegen erhält man harzige, zusammenklebende Massen. Die Ausbeute beträgt etwa 80%. Die neue Säure schmilzt bei 168°; aus Alkohol umkrystallisiert zeigt sie keinen konstanten

Schmelzpunkt. Sie wurde daher durch Auflösen in Ammoniak, Niederschlagen mit verdünnter Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser gereinigt, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und alsdann analysiert:

I. 0,2078 gr. Substanz gaben 0,095 gr. H_2O und 0,5558 gr. CO_2.

II. 0,2258 gr. Substanz gaben unter 759,5 mm Druck und 28° Temp. 8 ccm N.

	Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_4$		Gefunden I	Gefunden II
C_{22}	= 264;	73,53 %;	72,93 %	
H_{17}	= 17;	4,74 »	5,08 »	
N	= 14;	3,90 »		3,92 %
O_4	= 64;	17,83 »		
	359;	100		

Das Silbersalz der Säure

$$C_6H_5 - CO - CH \cdot \left(C_6H_4 \begin{matrix} CONH \\ COOAg \end{matrix}\right) - C_6H_5$$

wird erhalten, indem man einen Überschufs von Säure mit Ammoniak zusammenreibt von der ungelösten Säure abfiltriert, und die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das Salz fällt als schwammige Masse aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es wurde im dunklen Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat aber trotzdem an der Oberfläche eine rotbraune Färbung angenommen. Die Silberbestimmung ergab:

0,2592 gr. Substanz gaben 0,0595 gr. Ag.

Berechnet für $C_{22}H_{16}NO_4Ag$	Gefunden
Ag = 23,17 %	22,96 %

d. Spaltung der Desylphtalaminsäure mittelst Salzsäure.

Man kocht die Desylphtalaminsäure mit der vierfachen Menge concentrieter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflufskühler, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich die Phtalsäure sammt dem in Salzsäure schwerlöslichen

Desylaminchlorhydrat

$C_6H_5 — CO — CH \cdot NH_2 — C_6H_5 \cdot HCl$

aus der Lösung aus. Man verdünnt deshalb stark mit Wasser, wodurch letzteres wieder gelöst wird, läfst völlig erkalten und filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft. Man nimmt alsdann mit wenig Wasser auf, filtriert von eventuell noch vorhandener Phtalsäure ab und setzt zu der wässrigen concentrierten Lösung etwa die dreifache Menge rauchender Salzsäure, aus welcher die salzsaure Basis in kleinen, weifsen Krystallen ausgeschieden wird. Diese Spaltung geht fast quantitativ vor sich. Das so erhaltene Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt bei 210° liegt, wurde nun zur Analyse im Vacuum getrocknet; hiernach zeigte es sich, dafs es nicht mehr ganz wasserlöslich war. Der unlösliche Teil wurde abfiltriert und das Filtrat wie vorher behandelt. Aber wiederum war das Salz nach dem Trocknen nicht mehr ganz in Wasser löslich. Wahrscheinlich ist alsdann eine geringe Zersetzung eingetreten, was auch durch die Analysen gewissermafsen bestätigt wurde,

da dieselben, mehrfach wiederholt, mit der Theorie übereinstimmende Zahlen nicht ergaben.

Die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen waren folgende:

I. 0,197 gr. Substanz gaben 0,0992 gr. H_2O und 0,475 gr. CO_2.

II. 0,2041 gr. Substanz gaben 0,102 gr. H_2O und 0,4994 gr. CO_2.

III. 0,2105 gr. Substanz gaben 0,1045 gr. H_2O und 0,5092 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{14}NOCl$	Gefunden I	II	III
C = 67,87 %;	65,75 %;	66,74 %;	65,97 %
H = 5,66 »	5,59 »	5,55 »	5,52 »

Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

0,1898 gr. Substanz gaben unter 758 mm Druck bei 28° Temp. 8,5 ccm N.

Berechnet	Gefunden
N = 5,66 %	4,94 %

Auch die freie Base ist eine leicht zersetzliche Substanz; versetzt man nämlich die Lösung des Salzes mit Ammoniak, so fällt ein weifser Krystallbrei aus. Derselbe wurde im Vacuum getrocknet, wurde aber schon nach kurzer Zeit an der Oberfläche gelb und war sodann nicht mehr völlig in Salzsäure löslich; es hinterblieb vielmehr ein gelbes, harziges Pulver.

Beständig dagegen erwiesen sich das Platindoppelsalz und das Pikrat, welche ebenfalls analysiert wurden

und erkennen liefsen, dafs die hier zu Grunde liegende Basis das Desylamin

$$C_6H_5 - CO - CH(NH_2) - C_6H_5 \text{ ist.}$$

Das Desylaminchloroplatinat

$$(C_6H_5 - CO - CH(NH_2) - C_6H_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$$

entsteht, wenn man die vorher filtrierte und concentrierte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt. Gelbbraune Krystalle, welche bei 192° — 193° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2141 gr. Substanz gaben 0,069 gr. H_2O und 0,3167 gr. CO_2.

II. 0,243 gr. Substanz gaben unter 761,5 mm Druck bei 27,5° Temp. 7,4 ccm N.

III. 0,127 gr. Substanz gaben 0,03 gr. Pt.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_2O_2PtCl_6$		Gefunden I.	II.	III.
C_{28}	= 336;	40,42 %	40,34 %		
H_{28}	= 28;	3,37 »	3,58 »		
N_2	= 28;	3,37 »		3,38 %	
O_2	= 32;	3,85 »			
Pt	= 194;	23,35 »			23,68 %
Cl_6	= 213;	25,64 »			
	831;	100			

Das Pikrat

erhält man, wenn man die filtrierte Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäurelösung versetzt, in Form von gelben, schwerlöslichen Krystallen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2452 gr. Substanz gaben unter 752,5 mm Druck bei 18° Temp. 28 ccm N.

Berechnet für	Gefunden
$C_{20} H_{16} N_4 O_8 = 440$	
$N = 12{,}73\,\%$	$13{,}1\,\%$

Im Anschluſs an die vorstehenden Untersuchungen scheint eine Betrachtung angebracht zu sein, zu welcher eine erst kürzlich von Erich Braun veröffentlichte Abhandlung den Anlaſs gegeben[1]). Erich Braun und Victor Meyer hatten durch Reduction von Benzilmonoxim in alkalischer Lösung das Tetraphenylaldin erhalten[2]), zugleich aber auch die Entdeckung gemacht, daſs durch Reduktion desselben Oxims mit Zinnchlorür und Salzsäure kein aldinartiger Körper entstehe, sondern vielmehr das Chlorhydrat einer Basis[3]). Dieselbe konnte nun entweder $C_6 H_5 CO CH (NH_2) C_6 H_5$ oder $C_6 H_5 CH (OH) CH (NH_2) C_6 H_5$ sein. Da sich der eine Körper von dem anderen nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, so konnten die Analysen, welche der erstgenannte Forscher sowohl mit dem salzsauren Salze, wie auch mit der Basis selbst anstellte, natürlich keinen Aufschluſs darüber geben, welche von beiden Formeln dem gefundenen Amine zukäme. Auch anderweitige Untersuchungen lieſsen die Constitution nicht mit Sicherheit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 556.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1269.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 1947.

erkennen. Vergleicht man nun die Angaben, welche Braun über den von ihm erhaltenen Körper macht — die leichte Zersetzlichkeit der freien Basis, den Schmelzpunkt des Chlorhydrats bei 207°—209° und die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in concentrierter Salzsäure —, mit den Ergebnissen der obigen Untersuchungen, so scheint der Schlufs berechtigt zu sein, dafs aus Benzilmonoxim durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Desylamin $C_6 H_5 CO CH (NH_2) C_6 H_5$ entstehe.

II. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Isoamylbromid.

a. Darstellung des Isoamylphtalimids.

15 gr. käufliches Isoamylbromid werden mit 18 gr. Phtalimidkalium im Einschlufsrohr innig mit einander vermengt — am zweckmäfsigsten mit einem Mischdraht — und 2—3 Stunden bei etwa 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein brauner Brei, in dem man deutlich weifse Nadeln von Phtalimid unterscheiden kann. Man spült mit siedendem Wasser die Substanz aus dem Rohr, kocht einige Zeit, wobei sich ein braunes Öl an der Oberfläche abscheidet. Dann setzt man Schwefelkohlenstoff in gleicher Menge zu wie vorher Wasser und mischt das Ganze ordentlich durch einander. Dabei wird das braune Öl, das unreine Isoamylphtalimid, vom Schwefelkohlenstoff gelöst, während das als Nebenprodukt auftretende Phtalimid

darin nahezu unlöslich ist. Man filtriert daher von letzterem ab und scheidet dann im Filtrat von der wässrigen Schicht die Schwefelkohlenstofflösung. Letztere hinterläfst beim Verdunsten ein Öl, welches bei 307° — 308° als wasserhelle Flüssigkeit destilliert. In eine Kältemischung gestellt, erstarrt es krystallinisch. 15 gr. Isoamylbromid ergaben auf diese Weise 13 gr. (60% Ausbeute)

Isoamylphtalimid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2\,N\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4 .$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2291 gr. Substanz gaben 0,146 gr. H_2O und 0,6056 gr. CO_2.

II. 0,221 gr. Substanz unter 756,5 mm Druck bei 27° Temp. 13,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	II.
C_{13}	= 156;	71,88%	72,09%	
H_{15}	= 15;	6,92 »	7,08 »	
N	= 14;	6,46 »		6,90%
O_2	= 32;	14,74 »		
	217;	100		

b. Darstellung der Isoamylphtalaminsäure.

Gleiche Moleküle wässriger Natronlauge und Isoamylphtalimid werden in einem Kolben bis zur völligen Lösung des letzteren erhitzt, sodann mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch

Isoamylphtalaminsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CONH \\ COOH \end{matrix}\right)$$

als weifser, schön krystallisierter Niederschlag ausfällt. Schmelzpunkt 114°—115°.

Das Silbersalz der Säure, in analoger Weise wie das Desylphtalaminsaure Silber dargestellt (siehe oben), lieferte folgende Analyse:

0,2502 gr. Substanz gaben 0,078 gr. Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_{16}NO_3Ag = 342$	
$Ag = 31{,}58\%$	31,18%

c. Spaltung des Isoamylphtalimids in Isoamylamin und Phtalsäure.

Man löst das Isoamylphtalimid in Natronlauge auf, übersättigt stark mit Salzsäure und dampft das Ganze etwa auf die Hälfte ein. Dabei spaltet sich die entstandene Isoamylphtalaminsäure in Isoamylaminchlorhydrat und Phtalsäure; letztere scheidet sich beim Erkalten aus. Da das Isoamylamin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so nimmt man die Trennung von der Phtalsäure am besten dadurch vor, dafs man die Flüssigkeit stark alkalisch macht, Wasserdampf hindurchtreibt und die mit diesem übergehende Basis in vorgelegter Salzsäure auffängt. Die Operation ist zu Ende, wenn der Kolbeninhalt den anfangs stark aminartigen Geruch völlig verloren hat. Das Destillat dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne. Um

das auf diesem Wege erhaltene salzsaure Isoamylamin zu indentificieren, wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches schon aus der verdünnten Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Die Analyse ergab:

0,224 gr. Substanz gaben 0,0744 gr. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 = 583$	
$Pt = 33{,}28\%$	33,22%

Diese Spaltung geht nahezu quantitativ vor sich. 10 gr. des angewendeten Isoamylphtalimids lieferten nämlich 5,5 gr. Isoamylaminchlorhydrat statt der theoretischen 5,68 gr.; die Ausbeute an Basis hängt somit nur von der gewonnenen Menge des Phtalimidkörpers ab. — Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, weifsen, etwas hygroskopischen Blättchen.

III. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Isobutylbromid.

a. Darstellung des Isobutylphtalimids.

15 gr. Isobutylbromid werden mit 20 gr. Phtalimidkalium im Einschlufsrohr mittelst Mischdraht innig vermengt und 3 — 4 Stunden bei etwa 210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit siedendem Wasser herausgespült und dann gekocht, wobei sich ein Öl abscheidet, das beim Erkalten fest wird. Die erstarrten Massen werden abgewaschen, bei 100° getrocknet

und destilliert. Bei 293°—295° geht eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche in der Kälte zu einem weifsen, krystallinischen Kuchen gesteht. Derselbe ist noch von geringen Mengen beigemischten Phtalimids zu befreien. Dazu wird das Destillat gepulvert und in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff gekocht. Das ungelöste Phtalimid wird abfiltriert und der Schwefelkohlenstoff des Filtrats verdunstet. Die zurückbleibenden, grofsen wasserhellen Blättchen vom Schmelzpunkt bei 93° bestehen der Analyse zufolge aus

Isobutylphtalimid

I. 0,1948 gr. Substanz gaben 0,1186 gr. H_2O und 0,505 gr. CO_2.

II. 0,1986 gr. Substanz gaben unter 757 mm Druck bei 27,5° Temp. 12,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$		Gefunden I.	II.
C_{12}	= 144;	70,94%	70,69%	
H_{13}	= 13;	6,41 »	6,77 »	
N	= 14;	6,90 »		6,95%
O_2	= 32;	15,75 »		
	203;	100		

b. Spaltung des Isobutylphtalimids in Isobutylamin und Phtalsäure.

Die Isobutylphtalaminsäure entsteht in analoger Weise wie die Isoamylphtalaminsäure; erstere ist jedoch

viel löslicher und läfst sich infolge dessen nicht völlig von dem gleichzeitig entstandenen Chlornatrium trennen. Auf eine Untersuchung dieses Zwischenproduktes wurde daher nicht eingegangen, sondern sogleich die weitere Spaltung durch Kochen mit Salzsäure vorgenommen und zwar in derselben Weise, wie es vorher beim Isoamylamin genau beschrieben ist. Das zur Identificierung dargestellte Platindoppelsalz liefs erkennen, dafs die hier zu Grunde liegende Basis das Isobutylamin ist. Das Isobutylaminchloroplatinat

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!CH - CH_2\,NH_2 \cdot HCl\right)_2 Pt\,Cl_4$$

besteht aus orangegelben Krystallblättchen, welche in Wasser löslich sind. Man gewinnt es, indem man das Chlorhydrat in wenig Alkohol auflöst und zu der concentrierten Lösung Platinchlorid hinzufügt.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:
0,2196 gr. Substanz enthielten 0,0777 gr. Pt.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2PtCl_6 = 555$	Gefunden
$Pt = 35{,}01\,\%$	35,38 %

Betreffs der Ausbeuten ist zu bemerken, dafs diese Spaltung des Isobutylphtalimids ebenfalls fast quantitativ vor sich geht. Das angewendete Bromid lieferte nun etwa 50 % (der Theorie nach) an Phtalimidkörper und somit auch ungefähr ebensoviel an Isobutylamin.

IV. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Allylbromid.

a. Darstellung des Allylphtalimids.

25 gr. Allylbromid werden mit 38 gr. Phtalimidkalium im Einschlufsrohr innig mit einander vermengt und etwa 2 bis 3 Stunden bei 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist in der Kälte eine steinharte Masse, welche sich nur schwierig aus dem Rohr entfernen läfst. Zu diesem Zwecke stellt man dasselbe in kochendes Wasser und gieſst ebenfalls siedendes Wasser in das Rohr hinein. Die vorher feste Masse schmilzt auf diese Weise und läfst sich nach mehrmaligem Wiederholen der Operation völlig aus dem Rohr herausbringen. Die wiedererstarrten Stücke wäscht man mit Wasser, trocknet bei 100° und destilliert. Das bei 295° übergehende Destillat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in der Kälte fest wird. Das Reinigen der Substanz und Befreien vom Phtalimid geschieht in analoger Weise wie beim Isobutylphtalimid. Das so gewonnene Allylphtalimid krystallisiert in glänzenden, weifsen Krystallen, welche bei 70° schmelzen: es wurde durch diesen Schmelzpunkt mit dem von Wallach und Kamenski[1]) dargestellten identisch befunden. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 171.

b. Spaltung des Allylphtalimids in Allylamin und Phtalsäure.

Das Allylphtalimid wurde in derselben Weise behandelt, wie vorher das Isoamylphtalimid zur Gewinnung von Isoamylamin. Die Lösung des Phtalimidkörpers in Kalilauge wurde nämlich mit Säure versetzt, gekocht und nun nach Zusatz überschüssigen Alkalis destilliert; im Destillat, welches stark ammoniakalisch roch, wurde die Anwesenheit des Allylamins daran erkannt, dafs die Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Salzsäure die Fähigkeit zeigte, Bromwasser sofort zu entfärben.

c. Additionsprodukte des Allylphtalimids.

Aus dem Allylphtalimid, welches als ungesättigte Verbindung, Additionsprodukte zu liefern imstande ist, wurden noch die folgenden Körper gewonnen.

1. Einwirkung von Chlor auf Allylphtalimid.

Allylphtalimid wird in Chloroform gelöst und in die Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Sodann wird das Chloroform auf dem Wasserbade verdampft, und es bleibt ein Öl zurück, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Man krystallisiert mehrmals aus Alkohol um, bis die weifsen Nadeln den Schmelzpunkt bei 93° zeigen. Sie bestehen aus

Dichlorpropylphtalimid,

$$CH_2Cl - CHCl - CH_2 \cdot N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$$

wie die folgende Analyse beweist:

I. 0,2263 gr. Substanz gaben 0,078 gr. H_2O und 0,426 gr. CO_2.

II. 0,2175 gr. Substanz gaben 0,239 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Cl_2$		Gefunden I.	II.
C_{11} = 132;	51,17%;	51,34%	
H_9 = 9;	3,49 »	3,83 »	
N = 14;	5,43 »		
O_2 = 32;	12,40 »		
Cl_2 = 71;	27,51 »		27,18%
258;	100.		

2. Einwirkung von Brom auf Allylphtalimid.

2 gr. Allylphtalimid werden in Chloroform oder auch in Alkohol gelöst und die Lösung tropfenweise mit 1,8 gr. Brom versetzt. Die Lösung bleibt farblos bis zum letzten Tropfen, nach dessen Zusatz die rote Färbung andauert und damit das Ende der Reaktion anzeigt. Man dampft alsdann zur Krystallisation ein und krystallisiert aus Alkohol um, bis die centimeterlangen, prismatischen Säulen den Schmelzpunkt bei 113°—114° aufweisen. Es liegt

Dibrompropylphtalimid

$$CH_2Br - CHBr - CH_2N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$$

vor, wie folgende Analyse ergiebt.

I. 0,2545 gr. Substanz gaben 0,0709 gr. H_2O und 0,3562 gr. CO_2.

II. 0,2018 gr. Substanz gaben 0,2185 gr. Ag Br.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Br_2$		Gefunden I.	II.
C_{11}	= 132;	38,05%;	38,16%	
H_9	= 9;	2,59 »	3,08 »	
N	= 14;	4,03 »		
O_2	= 32;	9,21 »		
Br_2	= 160;	46,12 »		46,08%
	347;	100		

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Allylphtalimid.

5 gr. Allylphtalimid werden in 20 ccm Benzol gelöst und in die filtrierte Lösung salpetrige Säure geleitet, wie sie sich beim Erhitzen von Arsenik und roher Salpetersäure entwickelt. Während der Operation hat man für genügende Abkühlung Sorge zu tragen, da die Reaktion sich sonst bis zum Sieden des Benzols steigern würde. In kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit blaugrün, und ein dicker Krystallbrei fällt zu Boden. Nach einer halben Stunde unterbricht man die Gasentwicklung und läfst das Benzol zur Hälfte verdunsten. Sodann filtriert man die ausgeschiedenen Krystallmassen ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet dieselben im Vacuum. Die intensiv blau gefärbte Substanz verliert bei Trocknen die Farbe und wird gelblich weifs, ist aber, wie sich bald darauf zeigte, sehr unbeständig und konnte infolge dessen nicht genau untersucht werden. Zum Zwecke der Reinigung sollte der Körper zunächst umkrystallisiert werden.

Da er in der Kälte nicht löslich ist, wurde er mit heifsen Lösungsmitteln behandelt. Dabei entwichen in deutlich braunen Dämpfen Oxyde des Stickstoffs, welche aus der Flüssigkeit aufstiegen und auch daran erkannt wurden, dafs sie einen an einem Glasstabe befindlichen Tropfen Jodstärkelösung blau färbten. Ähnliche Zeichen leichter Zersetzlichkeit bemerkt man, wenn man den Schmelzpunkt der Substanz bestimmen will. Bei etwa 130° sintern die Krystalle zusammen und beginnen bei 135° unter Aufschäumen und Entwickeln von braunen Dämpfen zu einer trüben Flüssigkeit zu schmelzen, welche erst bei etwa 145° klarer wird. Es war also nicht möglich, den Körper ohne Zersetzung zu reinigen und infolge dessen ergaben die mit dem Rohprodukte angestellten Analysen keine brauchbaren Resultate.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,194 gr. Substanz gaben 0,0706 gr. H_2O und 0,352 gr. CO_2.

II. 0,2264 gr. Substanz gaben 0,0784 gr. H_2O und 0,4165 gr. CO_2.

III. 0,2 gr. Substanz gaben unter 760,5 mm Druck und 26,75° Temp. 24,3 ccm N.

IV. 0,186 gr. Substanz gaben unter 759 mm Druck und 25° Temp. 22 ccm N.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	49,5 %	50,17%		
H	4,04 »	3,85 »		
N			13,53%	13,5%

Die hieraus berechnete Formel $C_9 H_8 N_2 O_5$ steht mit dem angewendeten Allylphtalimid $C_{11} H_9 NO_2$ in keinerlei Beziehung.

Dagegen ist die Verbindung, welche nach der Zersetzung aus kochendem verdünnten Eisessig auskrystallisiert, beständig, besteht aus kleinen, weifsen Krystallblättchen, welche bei 172° — 173° schmelzen, und ergab folgende Analysen, welche zu der Formel $C_{11} H_{10} N_2 O_5$ führen:

I. 0,1934 gr. Substanz lieferten 0,0775 gr. H_2O und 0,3719 gr. CO_2.

II. 0,1814 gr. Substanz lieferten 0,0728 gr. H_2O und 0,352 gr. CO_2.

III. 0,187 gr. Substanz gaben bei 759 mm Druck und 25,5° Temp. 18,7 ccm N.

IV. 0,195 gr. Substanz gaben bei 759 mm Druck und 29,5° Temp. 20 ccm N.

	Berechnet für $C_{11} H_{10} N_2 O_5$		Gefunden		
		I.	II.	III.	IV.
C_{11} = 132;	52,8%	52,42%	52,91%		
H_{10} = 10;	4,0 »	4,45 »	4,46 »		
N_2 = 28;	11,2 »			11,18%	11,24%
O_5 = 80;	32,0 »				
250;	100				

Diese Formel $C_{11} H_{10} N_2 O_5$ unterscheidet sich von der des Allylphtalimides $C_{11} H_9 NO_2$ durch einen Mehrgehalt von HNO_3. Man hat daher anzunehmen, dafs dem Körper die Konstitution

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} N \cdot CH_2 - C_2 H_3 (NO_2) (OH)$$ resp.

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}NCH_2 - C_2H_4(ONO_2)$$

zukommt, wobei überdies noch unentschieden bleiben mufs, an welchem Kohlenstoffatom der Gruppe C_2H_3 die Complexe NO_2 und OH haften.

Versuche zur Entscheidung dieser Verhältnisse blieben resultatlos, da die Substanz beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien unter Abgabe von salpetriger Säure tiefer zerlegt wurde.

Beobachtungen ähnlicher Art machte Gabriel bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Stickstoffdioxyd auf Benzalphtalimidin [1])

$$C_6H_4\begin{<}C = CH \cdot C_6H_5\\CO\end{>}NH\ .$$

Er fand nämlich, dafs sich u. a. eine Verbindung bildete, welche sich vom Ausgangsmaterial um einen Mehrgehalt der Elemente der Salpetersäure unterschied und anscheinend nach folgender Gleichung zusammengesetzt war:

$$C_6H_4\begin{<}CO\\C = CH \cdot C_6H_5\end{>}NH + 2\,NO_2 =$$

$$C_6H_4\begin{<}CO\\C\,(NO_2) - CH(NO_2)\,C_6H_5\end{>}NH\ ;$$

$$C_6H_4\begin{<}CO\\C\,(NO_2) - CH(NO_2)\,C_6H_5\end{>}NH + HOH$$

$$= HNO_2 + C_6H_4\begin{<}CO\\C\,(OH) - CH(NO_2)\,C_6H_5\end{>}NH\ .$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1261 u. 2442.

Wenigstens liefs sich ihr Verhalten mit der Annahme dieser Constitution in Einklang bringen.

Im Hinblick auf diese Beobachtungen läfst sich schliefsen, dafs der bei Einwirkung von salpetriger Säure[1]) auf Allylphtalimid zuerst entstehende Körper Dinitropropylphtalimid darstellt, welcher dann unter Entwickelung von salpetriger Säure in das

Oxynitropropylphtalimid

übergeht gemäfs der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_3(NO_2)(NO_2) \\ | \\ CH_2N\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4 \end{array} + H_2O$$

$$= HNO_2 + \begin{array}{l} C_2H_3(OH)NO_2 \\ | \\ CH_2N\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_4. \end{array}$$

V. Einwirkung von Phtalimidkalium auf Methylenjodid.

10 gr. (1 Mol.) Methylenjodid werden mit 13 gr. (2 Mol.) Phtalimidkalium innig mit einander verrieben und in einem trockenen Kolben mit Steigrohr im Schwefelsäurebade auf 175°—180° erhitzt. Alsbald erfüllen violette Dämpfe von Jod den Kolben, während die am Boden befindliche, anfangs weifse Substanz sich zu bräunen beginnt. Ist die Masse ganz braun und zu einem Syrup zerflossen, der in der Kälte erstarrt, so unterbricht man die Operation. Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Wasser auf dem

[1]) Auch Stickstoffdioxyd bewirkt dieselbe Reaction.

Wasserbade erhitzt, wobei die Schmelze zerbröckelt, sodann werden Wasserdämpfe durchgeleitet, um etwa überschüssiges Methylenjodid fortzutreiben. Dann filtriert man, wäscht mit verdünnter Natronlauge und darauf mehrere Male mit kochendem Wasser aus und krystallisiert die zurückbleibende Substanz aus kochendem Eisessig um, bis die hellbraunen Krystalle bei 225° einen konstanten Schmelzpunkt haben. Der Analyse zufolge war der Körper

Methylendiphtalimid

I. 0,2266 gr. Substanz gaben 0,78 gr. H_2O und 0,5526 gr. CO_2.

II. 0,224 gr. Substanz gaben unter 756 mm Druck bei 20,25° Temp. 19,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}N_2O_4$		Gefunden I.	II.
C_{17} =	204;	66,66%	66,49%	
H_{10} =	10;	3,28 »	3,82 »	
N_2 =	28;	9,15 »		9,32%
O_4 =	64;	20,91 »		
	306;	100		

Der Körper unterscheidet sich vom Phtalimid, dem er im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung sehr nahe kommt (das Phtalimid enthält 65,31% C; 3,4% H; 9,52% N und 21,77% O), durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien.

Bei der Spaltung des Methylendiphtalimids mit Salzsäure wurde statt des erwarteten Methylendiamins nur Phtalsäure, Salmiak und geringe Mengen eines Harzes beobachtet.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist im Wintersemester 1888/89 und im Sommersemester 1889 im ersten chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. W. v. Hofmann für die liebenswürdige Teilnahme und das aufserordentliche Wohlwollen, das er mir stets hat zu teil werden lassen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die er meinen Untersuchungen schenkte, herzlich zu danken.

THESEN.

I.

Das übereinstimmende Gutachten mehrerer chemischer Sachverständiger vor Gericht ist durchaus mafsgebend für den Urteilsspruch.

II.

Die schon von den alten Philosophen angenommene Existenz eines Urstoffes ist bisher durch die Forschungen auf dem Gebiete der modernen Chemie nicht in Frage gestellt worden.

III.

Die Ferrocyanmetalle sind als Doppelsalze aufzufassen.

VITA.

Natus sum ego Albertus Neumann Pomeranus die XIII mensis Junii anni MDCCCLXVI patre Jacobo, cuius mortem praematuram valde lugeo, matre Mathilda e gente Kraft. Fidei addictus sum mosaicae.

Puerum sextum annum agentem parentes ex oppido parvo Pomerano, quod nominatur »Pyritz«, Berolinum me secum tulerunt, ubi inter discipulos scholae, quae vocatur »Luisenstädtisches Gymnasium«, receptus sum. Ibidem testimonium maturitatis adeptus per quattor annos in universitatibus Heidelbergae et Berolini studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis, philosophicis. Docuerunt me viri illustrissimi:

Bunsen, Dilthey, Fischer, Freund, Gabriel, A. W. de Hofmann, de Helmholtz, König, Kopp, Rammelsberg, Will, Wittmack.

Quibus praeceptoribus ornatissimis cum omnibus tum viris spectatissimis Bunsen et de Hofmann, quorum in laboratoriis exercitationibus chemicis interfui, gratias quam maximas ago semperque habebo.